

Структурное упорядочение в оксидах с заполненной структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы

О.А. Бунина, М.А. Бунин, Ю.А. Куприна, В.В. Титов, С.П. Кубрин, И.П. Раевский

*НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: obunina@gmail.com*

Высокий интерес к оксидам структурного семейства тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) во многом обусловлен разнообразием катионов, способных занимать позиции А1 и А2 в четырех- и пятиугольных каналах структуры. Как показано в [1, 2], присутствие структурной вакансии в ТВБ фазах переменного состава $(Ba, Sr)_5Nb_{10}O_{30}$ сопровождается формированием полярных нанообластей, ответственных за релаксационные свойства этих оксидов. Такие области могут появляться также и при отсутствии вакансий как следствие специфического распределения А- катионов [3].

В соответствии со степенью заполненности А- позиций в четырех- и пятиугольных каналах оксиды типа ТВБ разделяют на группы *stuffed*, *filled* и *unfilled* [4,5]. Для выявления общих закономерностей распределения А- катионов в структуре ТВБ хорошо подходят широко распространенные *filled* оксиды $M1_2M2_4B_{10}O_{30}$, где М1 и М2 – катионы, заполняющие позиции А1 и А2 в четырех- и пятиугольных каналах. Структурное упорядочение в таких составах можно описать параметром *s*, определенным как вероятность катиону М1 занимать положение в четырехугольном канале А1: $0 \leq s \leq 1$. Параметр *s* полностью описывает структурное упорядочение в рассматриваемых соединениях, в том числе часто рассматриваемые «предельные» конфигурации [3]:

$s = 1$ – полностью упорядоченная (*ordered*) структура в которой каждая из подрешеток А1 и А2 занята катионами одного сорта;

$s = 0$ – частично упорядоченная (*partially ordered*) структура, в которой катионы М2 заполняют две позиции в четырехугольных каналах, а 4 позиции в пятиугольных каналах статистически заполнены равным количеством катионов М1 и М2;

$s = 1/3$ – разупорядоченная (*disordered*) структура ТВБ, в которой шесть катионов М1 и М2 статистически распределены по шести позициям А1 и А2.

При уточнении сложной структуры ТВБ больший ион, как правило, помещается в пятиугольный канал, тем не менее хорошая сходимость в некоторых случаях получается и в других предположениях. В работе [6] было экспериментально показано, что для бессвинцовых танталатов и ниобатов в случае установленной тетрагональной симметрии ячейки характер распределения А- катионов, независимо от их валентности, определяется только соотношением ионных радиусов. Взяв это за основу, мы выбрали $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ в качестве модельной разупорядоченной структуры ($s = 1/3$). По данным предыдущих работ [4, 7, 8] $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ – сегнетоэлектрик с температурой максимума диэлектрической проницаемости 230°C.

Образцы высокоплотной керамики $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ получены твердофазным синтезом с последующим одноосным горячим прессованием при давлении $P = 40$ МПа при температуре 1150°C, 40 мин. Образцы для рентгенодифракционных исследований тщательно измельчались и отжигались при температуре 1200°C.

Рентгенофазовый контроль полноты прохождения синтеза и анализ кристаллографических характеристик образцов при комнатной температуре проводился на дифрактометре ДРОН 7, отфильтрованное Со-К α излучение. Для температурных измерений использовалась высокотемпературная камера ANTON PAAR 1000. Диэлектрические измерения в частотном диапазоне 10^2 - 10^6 Hz проведены на импедансметре Wayne Kerr 6500В.

При 230°C на температурной диэлектрической проницаемости наблюдается частотно-независимый максимум. В соответствии с этим, а также с температурными зависимостями параметров решетки, рентгенограммы для параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз регистрировались при температурах 400°C и 18°C, далеких от сегнетоэлектрического фазового перехода. Рентгенограммы обзорного сканирования в обеих фазах полностью индицируются в предположении тетрагональной сингонии и указывают на отсутствие примесных фаз.

Для параэлектрической фазы в качестве начальной модели использованы координаты атомов неполярного монокристалла $K_6Ta_{10.8}O_{30}$ с пространственной группой D_{4h}^5 [9]. Позиции A1 и A2 заполнялись в соответствии со стехиометрией соединения и с учетом анализируемых вариантов упорядочения. Анализ профильной сходимости четко указывает на то, что распределение катионов ближе всего к варианту disordered ($s = 1/3$). Попытки использования partially ordered модели ($s = 0$), установленной в [7] для этого соединения, привели к значительному ухудшению сходимости данных. Поскольку по данным электрофизических и рентгендифракционных измерений при 18°C $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ проявляет полярные свойства с сохранением тетрагональной симметрии, данные полученные при этой температуре, интерпретированы с точки зрения полярной пространственной группы C_{4v}^2 . В качестве начального приближения использованы структурные параметры, полученные выше для параэлектрической фазы.

В результате установлено, что состав образца $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ соответствует стехиометрическому и определен тип структурного упорядочения. В изученном температурном интервале степень упорядочения s не изменяется, следовательно, не происходит фазовый переход порядок-беспорядок. Избежать потерь натрия вследствие испарения в процессе синтеза удалось использованием метода горячего прессования. Установленный disordered характер распределения катионов согласуется с результатами [6], однако не совпадает с описанными ранее [7] для наноструктурированных порошков этого состава. Возможно, расхождение данных свидетельствует о том, что характер распределения катионов в $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ может изменяться в зависимости от условий получения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. G.H. Olsen, U. Aschauer, N.A. Spaldin, S.M. Selbach, T. Grande, *Phys. Rev. B* **93**, 180101 (2016).
2. G.H. Olsen, S.M. Selbach and T. Grande, *Phys. Chem.* **17**, 30343 (2015).
3. M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, I.P. Raevski, S.V. Inozemtsev, H. Chen, S.I. Raevskaya, E.I. Sitalo, *Ferroelectrics* **525**, 18 (2018).
4. A. Torres-Pardo, R. Jimen, J.M. Gonzal-Calbet, E. Garcia-Gonzal, *Inorg. Chem.* **50**, 12091 (2011).
5. J. Gardner, D.M. Finlay *Dalton Tran.* **43**, 11687 (2014).
6. O.A. Bunina, V.S. Filipiev, L.S. Arjanovskaya, *Sov. Kristallografia* **33**, 1526 (1988).
7. S. Lanfredi, D.H.M. G`enova, I.A.O. Brito, A.R.F. Lima, M.A.L. Nobre, *Journ. Solid State Chem.* **184**, 990 (2020).
8. L.A. Belova, Yu.I. Gol'tsov, S.M. Maksimov, O.I. Prokopalo, I.P. Raevskii, P.F. Tarasenko, *Inorg. Mater.* **21**, 737 (1985).
9. A.A. Awadalla, B. M. Gatehouse, *Journ. Solid State Chem.* **23**, 349 (1978).